

MANUFACTURE OF ZRO2 SOLID ELECTROLYTE FILM WITH SC2O3 AND AL2O3 ADDED BY SOL-GEL METHOD

Patent number: JP10097860
Publication date: 1998-04-14
Inventor: CHIBA REIICHI; YOSHIMURA BUNICHI; YAMAKI JUNICHI; HIRAI TOSHIRO; YONEZAWA MASA; ENDO KEIKO
Applicant: NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE;; MITSUBISHI MATERIALS CORP
Classification:
- **International:** H01M8/02; H01M8/12
- **european:**
Application number: JP19960271657 19960920
Priority number(s): JP19960271657 19960920

[Report a data error here](#)

Abstract of JP10097860

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture a solid electrolyte film at low processing cost by adopting a sol-gel liquid containing Sc₂O₃, Al₂O₃ and ZrO₂ as a thin film forming material. **SOLUTION:** A manufacturing method of a solid electrolyte film of ZrO₂ with Sc₂O₃ and Al₂O₃ added by a sol-gel method uses a sol-gel liquid containing Sc₂O₃, Al₂O₃ and ZrO₂ as a thin film forming material. Preferably, the solid electrolyte film contains 1-x-y parts of ZrO₂, x parts of Sc₂O₃ and y parts of Al₂O₃ (0.070<x+y<0.160, 0.005<y<0.050) because the thin film is so formed as to stabilize the cubic system and has a highly ion conductive composition. In addition, this cubic system is constructed three-dimensionally and the amount of Al₂O₃ additives is small, hence a thin film manufacturing method such as an EVD method encounters difficulties in manufacturing the film.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-97860

(43) 公開日 平成10年(1998)4月14日

(51) Int. C1.⁶

識別記号

H O 1 M 8/02
 8/12

F I

H O 1 M 8/02
 8/12

K

審査請求 未請求 請求項の数 6

F D

(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-271657

(22) 出願日 平成8年(1996)9月20日

(71) 出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号

(71) 出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72) 発明者 千葉 玲一

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内

(72) 発明者 吉村 文一

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内

(74) 代理人 弁理士 雨宮 正季

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ゾルゲル法によるSc₂O₃、Al₂O₃添加ZrO₂系固体電解質膜の作製法

(57) 【要約】

【課題】 低温動作型固体燃料電池用材料として優れた
材料であるSc₂O₃、Al₂O₃添加ZrO₂を薄膜化
し、固体電解質膜を低いプロセスコストで作製すること
を目的とする。

【解決手段】 Sc₂O₃、Al₂O₃添加ZrO₂系固体
電解質膜の作製法は、Sc₂O₃、Al₂O₃およびZrO₂
を含むゾルゲル液を薄膜形成材とすることを特徴とす
る。

【効果】 イオン伝導性に優れたAl₂O₃、Sc₂O₃添
加ZrO₂電解質を低温、かつ簡便に薄膜化できるとい
う利点がある。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $S_{c_2}O_3$ 、 Al_2O_3 および ZrO_2 を含むゾルゲル液を薄膜形成材とすることを特徴とする、ゾルゲル法による $S_{c_2}O_3$ 、 Al_2O_3 添加 ZrO_2 系固体電解質膜の作製法。

【請求項2】前記ゾルゲル液の ZrO_2 、 $S_{c_2}O_3$ 、 Al_2O_3 をそれぞれ、 $1-x-y : x : y$ （ただし、 $0.070 < x+y < 0.160$ 、 $0.005 < y < 0.050$ ）の比で含むことを特徴とするゾルゲル法による請求項1記載の $S_{c_2}O_3$ 、 Al_2O_3 添加 ZrO_2 系固体電解質膜の作製法。

【請求項3】熱処理により再結晶化して電解質薄膜を形成するプロセスを含むことを特徴とする、請求項1または2のゾルゲル法による $S_{c_2}O_3$ 、 Al_2O_3 添加 ZrO_2 系固体電解質膜の作製法。

【請求項4】前記熱処理の温度を $1100\sim1300$ 度とすることを特徴とする、請求項1～3記載のいずれかのゾルゲル法による $S_{c_2}O_3$ 、 Al_2O_3 添加 ZrO_2 系固体電解質膜の作製法。

【請求項5】イオン導電体または混合導電体または多孔質の電子伝導体を基板として用いることを特徴とする請求項1～4記載のいずれかのゾルゲル法による $S_{c_2}O_3$ 、 Al_2O_3 添加 ZrO_2 系固体電解質膜の作製法。

【請求項6】塗布方法としてスピンドルコート法、スクリーンプリント法、スプレー法またはディッピング法を用いることを特徴とする請求項1～5記載のいずれかのゾルゲル法による $S_{c_2}O_3$ 、 Al_2O_3 添加 ZrO_2 系固体電解質膜の作製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は固体燃料電池用固体電解質の作製法に関するものである。

【0002】

【従来の技術および問題点】近年、酸素イオン伝導体を用いた固体電解質燃料電池に関心が高まりつつある。特にエネルギーの有効利用という観点から、固体燃料電池はカルノー効率の制約を受けないため本質的に高いエネルギー変換効率を有し、さらに良好な環境保全が期待されるなどの優れた特長を持っている。

【0003】固体電解質燃料電池の電解質は、内部をイオンが流れるとときに生じる直流抵抗損を低く抑える必要から、高いイオン伝導度が求められる。

【0004】酸素イオン導電体である Y_2O_3 安定化 ZrO_2 (YSZ)は酸化・還元雰囲気でイオン輸率がほぼ1.0であるため、固体電解質燃料電池の電解質として従来最も有望視されてきた。しかし、十分なイオン伝導度を得るには 1000°C の高温動作が必要であり、このような高温では電極界面との反応による部品寿命の劣化が激しく固体燃料電池の実用化が遅れているのが現状である。そこで動作温度低減が望まれている。

2

【0005】低温動作化(600°C から 800°C 程度)には、高イオン伝導度材の使用、及び電解質の薄膜化が必要である。

【0006】ところで $S_{c_2}O_3$ 、 Al_2O_3 添加 ZrO_2 は、従来材の Y_2O_3 安定化 ZrO_2 に比べ約3倍(800°C)のイオン伝導度を有し、且つイオン輸率がほぼ1.0である。このため、この材料は低温動作様の固体電解質材として有望である。さらにこの材料を薄膜化すれば低温動作時の発電効率の向上が期待できる。

10 【0007】薄膜化の方法としては、気相成長法の一種であるEVD法が最もよく検討されているが、装置が複雑であり、製造コストの高い点及び精密な組成制御が難しいなどの難点がある。特に $S_{c_2}O_3$ 、 Al_2O_3 添加 ZrO_2 系は三元系で且つドーパント濃度が低いため、均一な膜を安定的に作製することは困難である。

【0008】

【本発明の目的】本発明は、低温動作型固体燃料電池用材料として優れた材料である $S_{c_2}O_3$ 、 Al_2O_3 添加 ZrO_2 を薄膜化し、固体電解質膜を低いプロセスコストで作製することを目的とする。

【0009】

【問題点を解決するための手段】上記問題点を解決するため、本発明によるゾルゲル法による $S_{c_2}O_3$ 、 Al_2O_3 添加 ZrO_2 系固体電解質膜の作製法は、 $S_{c_2}O_3$ 、 Al_2O_3 および ZrO_2 を含むゾルゲル液を薄膜形成材とすることを特徴とする。

【0010】本発明は ZrO_2 、 $S_{c_2}O_3$ 、 Al_2O_3 を $1-x-y : x : y$ ($0.070 < x+y < 0.160$ 、かつ、 $0.005 < y < 0.050$) の比で含むゾルゲル液を基板の上に塗布し、これを電気炉等の中で熱処理することで得られる。

30 【0011】上述のように、ゾルゲル液の組成比は、 $ZrO_2 : S_{c_2}O_3 : Al_2O_3 = 1-x-y : x : y$ ($0.070 < x+y < 0.160$ 、かつ、 $0.005 < y < 0.050$) であるのが好ましいが、この範囲であると、形成される薄膜が立方晶に安定し、かつイオン伝導度が高い組成であるからである。またこの系が三元系であることおよび Al_2O_3 の添加量が少ないとから、EVD法などによる従来使用されている薄膜作製法では、製膜が困難であるからである。

【0012】上述の熱処理は、ゾルゲル液内の有機物を分解蒸発し、原子レベルで混じり合った状態で残されている金属塩が反応し、電解質膜が得るために行なわれる。一般に用いられている固相反応法では、 Al_2O_3 や $S_{c_2}O_3$ が固溶しにくいので、この系の場合、 1600°C 以上の高温が必要となる。これに対しゾルゲル法は各元素の混合が原子レベルで行われているため比較的低温の熱処理によっても均一で緻密な薄膜が得られる。すなわち、 $1100\sim1300^{\circ}\text{C}$ の温度で行うことができる。

50

【0013】この本発明の方法によれば、ゾルゲル液の塗布厚を調整することにより最終的なゾルゲル膜の厚みを0.1ミクロンから100ミクロンまで制御することができる。ここでゾルゲル液の塗布にはスピンドル法、スクリーンプリント法、スプレー法又はディッピング法を用いればよい。

【0014】ここで、基板としては平坦な比較的イオン伝導度の高いものであるが基本的にいかなるものでもよい。たとえば、後述の実施例で述べるAl₂O₃基板、La-Sr-MnO₃系基板、Gd₂O₃添加CeO₂系基板等のほかに、Bi₂O₃、Ba₂In₂O₅、+3価になる希土類元素を添加したCeO₂などのイオン電導体、混合導電体、多孔質の電子伝導体を使用することができる。多孔質基板の上にこのような本発明による薄膜を形成するには、表面の平坦化（緻密化）は必要であるが、これには多孔質基板上に微細な電極材を塗布し焼き固めた後に表面を研磨する方法によって行うことができる。前述の基板は実施例2に示すように固体電解質自身の基板であってもよく、また実施例1に示すように電極を兼ねる基板であってもよい。

【0015】

【作用】もし、上記のイオン導電性の高いSc₂O₃添加ZrO₂材電解質を薄膜化することができれば、電解質内での電圧降下を軽減することができる。これにより発電効率が向上し低温動作化が可能となる。

【0016】またゾルゲル法は、湿式法の一種であるため複雑な装置を必要とせず、原料の利用率も高いため製造コストの面でも優れている。

【0017】

【実施例】以下に本発明の実施例を説明する。なお、当然のことであるが本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0018】

【実施例1】図1a、図2bは本発明の材料を用いゾルゲル法により電解質膜をAl₂O₃基板の上に製膜するプロセスを示したものである。これを以下に説明する。

【0019】図1aに示すように、2-メトキシエタノール29.4g中にアルミニウムイソプロポキシド(Al(OPr')₃)1.14g及び2,4-ペンタジオノン20.8gを加え、超音波にかけた後、120℃で温めて溶解させ、約0.3%のアルミニウム溶液を調整した。

【0020】これに硝酸スカンジウム・4水和物3.55g、ジルコニウムノルマルブトキシド(Zr-(Obu)₄)(Zr:19.99%)22.56gを加え、再び超音波にかけ溶融させ、最後に溶液中の酸化物換算濃度が7.2%になるように2-メトキシエタノールを22.55g添加し、0.85(ZrO₂)-0.10(Sc₂O₃)-0.05(Al₂O₃)薄膜形成剤を調整した。

【0021】前述のように調整した薄膜形成剤を、図1bに示すようにスピンドル法により、Al₂O₃基板上へ塗布し、400℃の電気炉で10分間乾燥させ、この行程を所望の膜厚が得られるまで繰り返し、最後に電気炉内で1200℃、1時間の熱処理を行い0.85(ZrO₂)-0.10(Sc₂O₃)-0.05(Al₂O₃)薄膜を形成した。なお、スピンドルでの製膜条件は、500rpm, 20secである。

【0022】これらの薄膜電解質材のイオン伝導度を直流4端子法で500℃から1000℃まで測定した。これを図2に示す。図2はイオン伝導度の温度依存性を示すものであり、●はゾルゲル膜、○は比較のため同じ組成の焼結膜を示す。

【0023】熱処理温度を1200℃とすることではほぼバルク材に匹敵するイオン伝導度が得られた。図3は熱処理後のゾルゲル膜のX線解析パターンを示すものである。X線回折法により熱処理後のゾルゲル薄膜の結晶構造を評価したところ、図3に示すように立方晶に安定化されており、1200℃の比較的低い温度でもAl₂O₃が充分固溶していることがわかった。なお、図中、指數付けしていないピークはAl₂O₃基板のものである。

【0024】次に、以下の要領でこの薄膜を多孔質電極基板上に製膜し単セルを作製した。まず、粒径が20μmのLa_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃カソード材を25mmφのペレットに圧縮成形し、1200℃で焼成した後、粒径が0.5μmで組成が同じカソード材をPVA水溶液で溶き、これを表面に塗布し、1100℃で焼成し、比較的緻密な厚み約100ミクロンの表面層を得た。そして表面を研磨することで多孔質で且つ表面の平坦性のよいカソード電極基板1を得た。

【0025】この上にスピンドル法及びディッピング法でゾルゲル液を数回にわたり塗布し、1200℃で2時間熱処理し、厚み約5ミクロンの固体電解質層2が得られた。このプロセスにより再結晶化が進み電解質薄膜2が多孔質基板（電極基板を兼ねる）1上に形成された。

【0026】最後にNiO-YSZ微粉末(Ni40v0.1%-YSZ60v0.1%)をPVA水溶液で溶き電解質薄膜上に塗布し、1100℃で1時間焼成して燃料極3とした。さらに上記燃料極3および空起電極基板1に白金の集電用メッシュ4を設けた。

【0027】この単セルの模式図を図4a、図4bに示す。このセルを用い図4cに示すような燃料電池を構成し、800℃において試験を行った。ここで空気極側には酸素を燃料極側には水素を供給した。なお、図中、5は白金端子、6はガスシールを示す。このときの起電力を表1に示す。

【0028】ここで、電解質にYSZを用いた場合も比較のために示した。いずれの電解質薄膜の場合においてもほぼバルク材を用いた結果とほぼ同様の起電力値が得

られた。これらの値は、ネルンストの式 ($V = RT/nF$, I_n (P_{O_2} cathode/ P_{O_2} anode))、 T : 絶対温度、 R : ガス定数、 n : フラデー定数、 P_{O_2} cathode: 空気極の酸素分圧、 P_{O_2} anode: 燃料極の酸素分圧) から決定される理論起

表1

実施例1及び2の燃料電池の起電力

ゾルゲル膜塗布法	基板	起電力(V)
スピニコート	多孔質La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃	1. 11
ディッピング	多孔質La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃	1. 10
スプレー	0. 9CeO ₂ -0. 1Gd ₂ O ₃	1. 00
無し	0. 9CeO ₂ -0. 1Gd ₂ O ₃	0. 85
無し	0. 92ZrO ₂ -0. 08Y ₂ O ₃ (YSZ)	1. 15

【0030】

【実施例2】実施例1と同様の組成のゾルゲル液を、厚み約0.2mmのセリア基板(組成が0.90CeO₂-0.10Gd₂O₃)上にスプレー法により塗布し、同様に1200°Cで2時間熱処理を行い、再結晶化させ、厚み約1ミクロンの電解質薄膜を得た。次に、薄膜を塗布した面に実施例1と同様の燃料極を同様の方法で設け、次にその裏面に実施例1と同じ組成で平均粒径が1.0ミクロンの空気極を1100°Cで焼き付け単セルとした。このセルを実施例1と同様の構成で燃料電池とし、800°Cにおいてその起電力を測定した。この結果を表1に示す。ここで薄膜電解質を設けないセリア基板のみのセルについても測定を行った。セリア基板は高いイオン伝導性を有しているがイオン輸率が1.0でないため理論起電力が得られない。これに対し、ゾルゲル法により設けたZrO₂系の電解質薄膜を持つセルはほぼ理論起電力に達している。これは、イオン輸率が1.0である本発明の電解質薄膜が固体電解質として機能していることを示している。

【0031】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の薄膜製造

電力値((1.15V at 800°C)とほぼ同じ値であり、ゾルゲル法により、多孔質カソード基板上に形成された電解質膜は、イオン輸率が1.0で且つガスシール性に優れていることがわかる。

【0029】

法はイオン伝導性に優れたAl₂O₃、Sc₂O₃添加ZrO₂電解質を低温、かつ簡便に薄膜化できるという利点がある。

【図面の簡単な説明】

【図1a】本発明によるゾルゲル法の薄膜形成剤調整のプロセス図。

【図1b】本発明による前記薄膜形成剤を使用した薄膜形成のプロセス図。

【図2】ゾルゲル膜のイオン伝導度の温度依存性を示す図。

【図3】ゾルゲル膜のX線回折パターンを示す図。

【図4a】実施例1で使用した単セルの模式図。

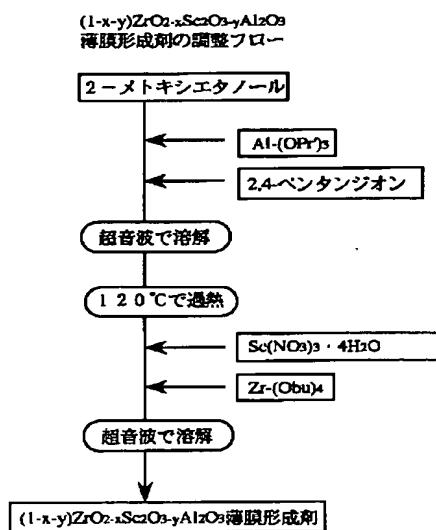
【図4b】実施例1で使用した単セルの模式図。

【図4c】実施例1で使用した燃料電池の構造図。

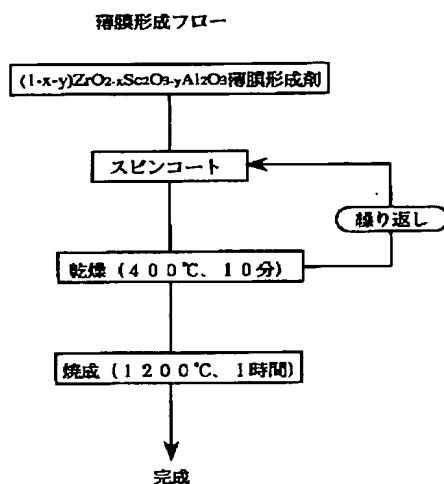
【符号の説明】

- | | |
|---|---------|
| 1 | 空気極基板 |
| 2 | 固体電解質 |
| 3 | 燃料極 |
| 4 | 集電体メッシュ |
| 5 | 白金端子 |
| 6 | ガスシール |

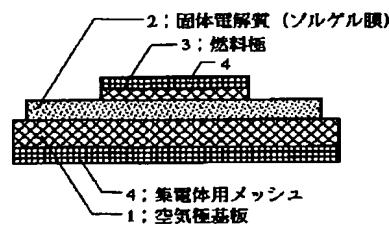
【図1 a】



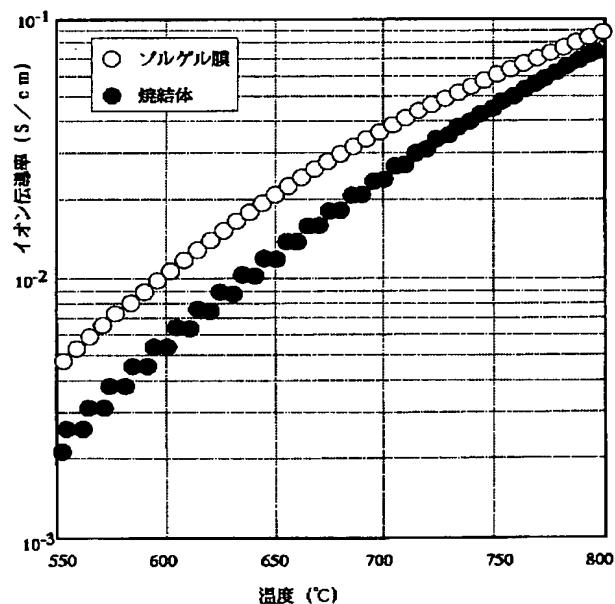
【図1 b】



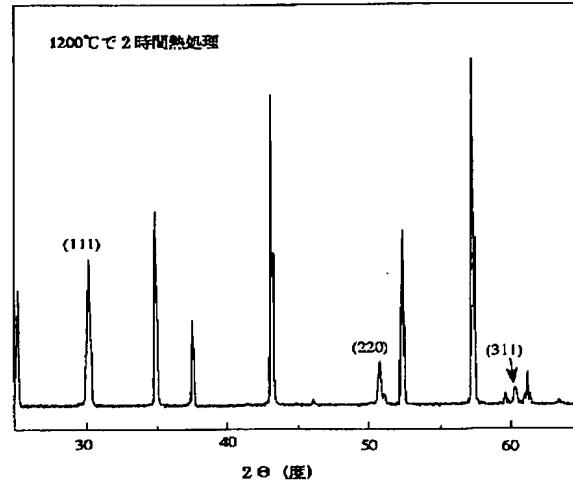
【図4 a】



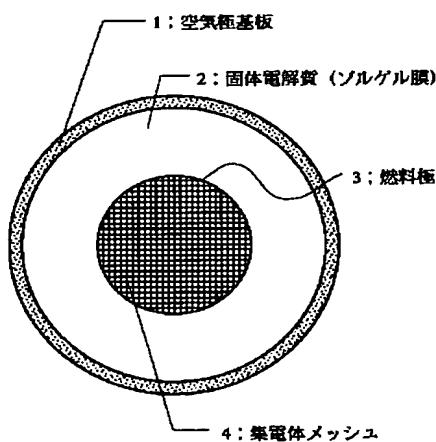
【図2】



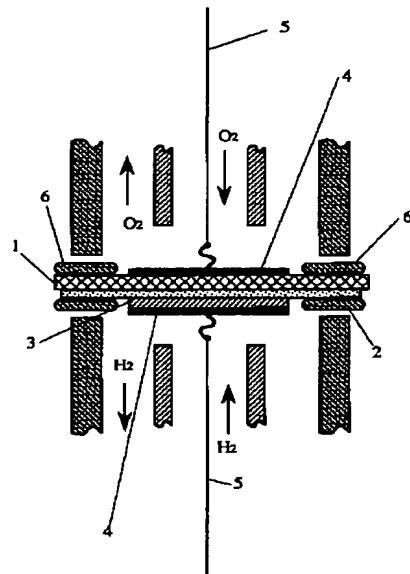
【図3】



【図4 b】



【図4c】



フロントページの続き

(72)発明者 山木 準一

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内

(72)発明者 平井 敏郎

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内

(72)発明者 米沢 政

東京都千代田区大手町一丁目6番1号 三
菱マテリアル株式会社内

(72)発明者 遠藤 恵子

東京都千代田区大手町一丁目6番1号 三
菱マテリアル株式会社内

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT OR DRAWING
- BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- GRAY SCALE DOCUMENTS
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning documents *will not* correct images problems checked, please do not report the problems to the IFW Image Problem Mailbox